

特開平5-13282

(43) 公開日 平成5年(1993)1月22日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 G 9/04

識別記号

3 4 0

庁内整理番号

7924-5E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-185668

(22) 出願日 平成3年(1991)6月29日

(71) 出願人 000228578

日本ケミコン株式会社

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

(72) 発明者 横山 豊

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72) 発明者 安藤 進

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72) 発明者 野上 勝憲

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

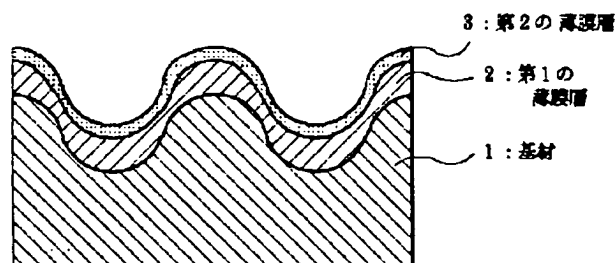
日本ケミコン株式会社内

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ用陰極材料

(57) 【要約】

【目的】 小形、大容量でしかも容量変化の少ない安定した特性の電解コンデンサを得る。

【構成】 電解コンデンサの陰極に、アルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる基材の表面に、チタン、タンタル、ハフニウム、ニオブ、ジルコニウム、バナジウムあるいはクロムなどの金属の窒化物からなる第1の薄膜層と、この上面に前記金属窒化物を變成させた、厚さ3Åないし30Åの金属酸化物からなる第2の薄膜層を形成したものをを用いる。



# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる基材表面に、金属窒化物からなる第1の薄膜層と、前記第1の薄膜層の上面に、前記金属窒化物を変成させた3Åないし30Åの厚さの金属酸化物からなる第2の薄膜層が形成されていることを特徴とする電解コンデンサ用陰極材料。

【請求項2】 第1の薄膜層を形成する金属窒化物は、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ハフニウム、窒化ニオブ、窒化ジルコン、窒化バナジウム、窒化クロムから選

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、表面に金属窒化物および金属酸化物が形成された電解コンデンサ用の陰極に用いられる電極材料に関する。

### 【0002】

【従来の技術】 電解コンデンサは、アルミニウム、タンタルなどの絶縁性の金属酸化物が形成されるいわゆる弁金属を少なくとも陽極に用い、陽極酸化処理等により表面に形成した絶縁性の金属酸化物薄膜層を誘電体として使用し、電解液を介して陰極側の電極と対抗させてコンデンサとしている。

【0003】 電解コンデンサでは、内部に電解液を含有することから陰極の材料も、腐食の発生防止や、不要な反応を抑止するために陽極と同種の弁金属材料が用いられる。しかしこの弁金属材料は陽極酸化等の酸化処理を行わずとも、空気中の酸素と反応して極めて薄い自然酸化皮膜が形成される。この自然酸化皮膜も絶縁性を有しその薄さ故高い静電容量を有することになる。この傾向は特に自然酸化皮膜が容易に形成され安いアルミニウムにおいて顕著である。

【0004】 この自然酸化皮膜により、陽極側、陰極側、双方に誘電体層が存在し、等価的にコンデンサが2個直列に接続されたことになって、各々の静電容量の分数和の逆数の静電容量となる。このため、特に低圧領域においては陰極側の影響が大きく、静電容量の低下が免れないという欠点があった。

【0005】 このような欠点を解決するためには、陰極側電極が静電容量を持たない材料、すなわち絶縁性酸化皮膜が形成されずかつ電解液に対して安定な金属である白金、金、パラジウムなどを用いればよいが、これらの金属が経済的理由から使用できないことは明らかである。

【0006】 そこで、陰極側電極の静電容量を極端に高めて、陽極側電極の静電容量との差を大きくすることで、静電容量の低下が防止できるので、陰極側電極の静電容量値の増大に努力が払われてきた。このような従来技術としては、まず陰極側電極の表面積を拡大して静電容量を得るために、電気化学的なエッチング処理が行わ

れている。しかしこのエッチング処理による表面積の拡大も最近では限界近くに達しており、新たな静電容量増大のための提案が求められている。

【0007】 この様な要求に応えるものとして、基材の電極金属より高い誘電率をもつ別の金属あるいはその化合物薄膜を形成し、静電容量を増大させる提案がなされている。このようなものとして例えば、特開平2-117123号公報のように、陰極材料表面に金属窒化物の蒸着皮膜を形成するものがある。

【0008】 電極基材表面に金属窒化物薄膜を形成するものは、静電容量の増大策として有益なものである。しかしながら、実際にコンデンサを製作すると種々の問題点がある。金属窒化物薄膜ははコンデンサ内部で電解液と接触することになるが、接触界面で電気二重層が形成し、等価回路上二重層コンデンサとの直列接続容量によって、所期の静電容量が得られない。またこの電気二重層が不安定であるため、コンデンサの静電容量も大きな経時変化をもたらし、安定した特性のコンデンサが得られない。

### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 そこでこの発明は、電解コンデンサの陰極材料の表面に形成する金属窒化物層を改良し、高静電容量でかつ安定した特性とすることで、小形大容量で、しかも信頼性の高い電解コンデンサを得られる陰極材料を提供することを目的とする。

### 【0010】

【課題を解決するための手段】 そこでこの発明の陰極材料は、アルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる基材の表面に、金属窒化物からなる第1の薄膜層と、この第1の薄膜層の上面に、前記金属窒化物を変成させた3Åないし30Åの厚さの金属酸化物からなる第2の薄膜層を形成したことを特徴としている。

【0011】 またこの発明では、第1の薄膜層を形成する金属窒化物に、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ハフニウム、窒化ニオブ、窒化ジルコニウム、窒化バナジウム、窒化クロムから選択される材料を用いることも特徴としている。

【0012】 この発明によれば、陰極の基材には、通常の電解コンデンサに用いられる箔状、板状あるいは線状のアルミニウムもしくはアルミニウム合金を用いることができる。陰極材料は、その表面積拡大のため予めエッチング処理により拡面化を図ったものを用いてもよい。

【0013】 この発明で第1の薄膜層として形成される金属窒化物は、チタン、タンタル、ハフニウム、ニオブ、ジルコニウム、バナジウムあるいはクロムなどの金属が好ましい。特にこれらの金属の大半は弁金属であり、後述する各種の処理によって金属酸化物になりやすく、また電解液との反応による腐食等の不都合も起きにくい。

【0014】 また基材表面に金属窒化物の薄膜層を形成

する手段としては、各種の物理的あるいは化学的プロセスが利用できる。物理的手段として具体的な手段を例示すれば、イオンプレーティング法、スパッタリング法、陰極アークプラズマ蒸着法などがある。また化学的手段としては、CVD法などがある。

【0015】形成される金属窒化物薄膜の厚みは、特に限定されるものではないが、基材のアルミニウムの表面を一様に覆い、しかも薄膜層形成が効率よく行われる範囲であればよく、数百Åから1μm程度が好適である。

【0016】次に第1の薄膜層である金属窒化物の表面を金属酸化物に変成させる手段としては、熱処理、液処理、陽極酸化処理等がある。熱処理は酸素雰囲気（通常は空气中でよい）中で200℃ないし550℃に被処理物を加熱して行う。

【0017】液処理は、硝酸、硫酸、りん酸などの無機酸あるいはしゅう酸、くえん酸、酢酸などの有機酸の水溶液に被処理物を浸漬して行う。

【0018】また陽極酸化処理は、被処理物である基材を陽極とし、これに対抗する陰極側電極を設置し、電解液中で直流電流を流すことで行う。陽極酸化に用いる電解液についても各種のものが選択できるが、アルミニウムもしくはアルミニウム合金基材表面に絶縁性酸化皮膜を形成するのに好適なものとしては、りん酸、りん酸二水素アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、硝酸、硫酸、しゅう酸、ほう酸、ほう酸アンモニウム、クロム酸、水酸化ナトリウム、りん酸ナトリウムなどの酸、塩あるいは苛性アルカリなどの水溶液を挙げることができる。なお、陽極酸化処理を行うためには、被処理物が導電性を有する必要があるが、上記の第1の薄膜層である金属窒化物は何れも導電性を有しており、陽極酸化処理を行う上で問題はない。

【0019】第2の薄膜層の好ましい厚さは、電気二重層の形成を防止するために、第1の金属窒化物層の表面を一様に酸化物層とする必要がある。また絶縁性の酸化物層が厚くなると陰極材料の静電容量が減少するので好ましくなく、この発明の目的に合致した範囲は、3Åから30Åの範囲である。

【0020】図1は、この発明の陰極材料の構造を示した断面図である。陰極の基材1となるアルミニウムもしくはアルミニウム合金の表面は表面積拡大のためにエッチング処理が施されて微細を凹凸面となっている。この基材1の表面には、物理的あるいは化学的な各種の手段によって、金属窒化物からなる第1の薄膜層2が形成されている。さらにこの第1の薄膜層の表面は陽極酸化等の手段によって変成された金属酸化物の第2の薄膜層3から構成されている。

【0021】

【作用】本発明によれば、アルミニウムもしくはアルミニウム合金基材からなる陰極材料の表面に形成された第1の薄膜層である金属窒化物の表面を変成させた第2の

極めて薄い酸化物層が形成されているが、この第2の金属酸化物層は絶縁性であり、かつ電解液に対して極めて安定な皮膜であるので、電気二重層の形成が防止できる。また誘電体層として機能するものの、その厚さが極めて薄いことから静電容量値が高く、コンデンサの容量減少への影響が少ない。

【0022】

【実施例】以下、この発明の陰極材料について、実施例に基づいて詳細に説明する。まず共通の陰極材料として高純度のアルミニウム箔（99.99%、90μm厚）を用意した。このアルミニウム箔を電気化学的なエッチングにより粗面化処理を施したものをを用いた。

【0023】〔本発明例1〕アルミニウム箔にチタンを蒸着種として、陰極アークプラズマ蒸着法によって窒化チタンからなる第1の薄膜層を形成した。蒸着条件は次のとおりである。

N <sub>2</sub> ガス圧	:	2×10 <sup>-3</sup>	(Torr)
アーク電流	:	150	(A)
基材バイアス電圧	:	-20	(V)
蒸着時間	:	90	(秒)

この結果アルミニウム箔表面には、0.3μm厚の窒化チタン(TiN)層が形成された。次にこの箔を、熱処理して表面を酸化物に変成させ、第2の薄膜層を形成した。熱処理条件は、空气中で500℃で5秒間加熱した。この結果得られた酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)の膜厚は5Åであった。

【0024】〔比較例1〕本発明例1の熱処理工程を行わないものを比較例1とした。

【0025】〔本発明例2〕アルミニウム箔をスパッタ法により窒化ニオブからなる第1の薄膜層を形成した。形成条件は次の通りである。

N <sub>2</sub> ガス圧	:	1×10 <sup>-3</sup>	(Torr)
電圧	:	1200	(V)
蒸着時間	:	5	(分)

この結果アルミニウム箔表面には、0.1μm厚の窒化ニオブ(NbN)層が形成された。次にこの箔を、陽極酸化処理をして表面を酸化物に変成させ、第2の薄膜層を形成した。陽極酸化の条件は、りん酸二水素アンモニウム1重量%の水溶液中で、液温95℃で1Vの直流を箔に印加して15分間陽極酸化を行った。この結果得られた酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の膜厚は20Åであった。

【0026】〔比較例2〕本発明例2の陽極酸化処理を行わないものを比較例2とした。

【0027】〔本発明例3〕アルミニウム箔にタンタルを蒸着種として、アークイオンプレーティング法によって窒化タンタルからなる第1の薄膜層を形成した。イオンプレーティングの条件は次のとおりである。

N <sub>2</sub> ガス圧	:	3×10 <sup>-3</sup>	(Torr)
電圧	:	200	(V)

プレーティング時間： 10 (分)

この結果アルミニウム箔表面には、 $0.2\mu\text{m}$ の窒化タンタル (Ta<sub>2</sub>N) 層が形成された。次にこの箔を、液体処理して表面を酸化物に変成させ、第2の薄膜層を形成した。液体処理の条件は、室温のりん酸1重量%の水溶液に箔を5分間浸漬して行った。この結果得られた酸化タンタル (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の膜厚は3Åであった。

【0028】〔比較例3〕本発明例3の液体処理を行わないものを比較例3とした。

【0029】これらの発明例および比較例の箔について\*10

\*て、単位面積あたりの静電容量を測定した。また長期の使用による静電容量の安定性を調べるために、高温 (110℃) で放置試験を実施し、静電容量の変化を調べた。この結果を表1示す。なお静電容量の測定は、γ-ブチロラクトン75部にフタル酸のモノテトラメチルアンモニウム塩25部を溶解した電解液に試料を浸漬して、静電容量値を求めた。

【0030】

【表1】

例	静電容量値 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )		
	初期値	500時間	1000時間
本発明例1	2301	2254	2231
比較例1	1755	1435	1382
本発明例2	2003	1960	1940
比較例2	1410	1148	1064
本発明例3	1704	1666	1753
比較例3	1190	952	869

【0031】この結果からわかるように、本発明の陰極材料は初期値においても、従来のものに比べて高い静電容量値を示すと共に、長時間の経過後においても、静電容量値の変化が少なく、安定した特性を維持していることがわかる。

【0032】

【発明の効果】以上述べたようにこの発明によれば、陰極材料であるアルミニウムもしくはアルミニウム合金材の表面に、金属窒化物からなる第1の薄膜層と、さらにこの表面に前記金属窒化物を変成した金属酸化物からなる第2の薄膜層が形成されると、静電容量値が高く、し

かも静電容量値の変化が長期にわたって少ない安定した陰極材料となる。この発明の陰極材料を用いた電解コンデンサは、静電容量が大きく、長期にわたって特性に変化がない信頼性が高い電解コンデンサとなる。

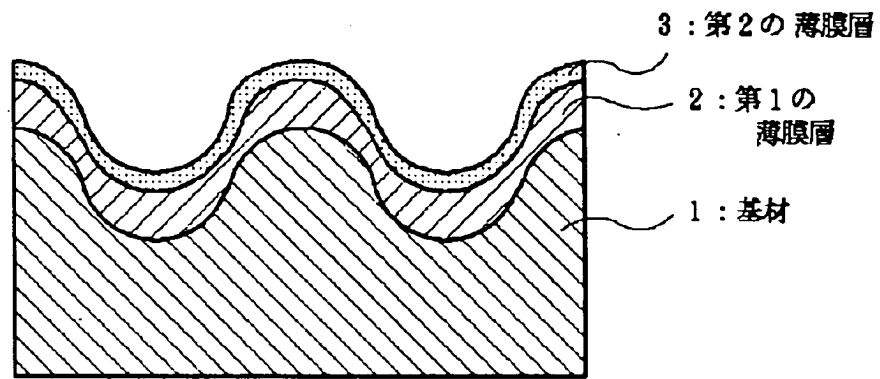
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の陰極材料を説明する断面図である。

【符号の説明】

- 1 基材
- 2 第1の薄膜層
- 3 第2の薄膜層

【図1】



(L)

(54) CATHODE MATERIAL FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

(11) 5-13282 (A) (43) 22.1.1993 (19) JP

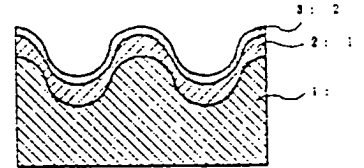
(21) Appl. No. 3-185668 (22) 29.6.1991

(71) NIPPON CHEMICON CORP (72) YUTAKA YOKOYAMA(2)

(51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01G9.04

**PURPOSE:** To obtain an electrolytic capacitor, having a small size, a large capacity, a small variation in capacity and stable characteristics.

**CONSTITUTION:** As a cathode of an electrolytic capacitor, a laminate in which a first thin film layer made of nitride of metal such as titanium, tantalum, hafnium, niobium, zirconium, vanadium, chromium, etc., and a second thin film layer made of metal oxide having 3 to 30 Å of thickness, and modified from metal nitride to be formed on the first layer, are formed on a surface of a base material made of aluminum or aluminum alloy, is used.



1: base material 2: first thin film layer 3: second